

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-270082

(43)公開日 平成10年(1998)10月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

// H 0 1 M 6/18

H 0 1 M 6/18

E

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 3 頁)

(21)出願番号

特願平9-90020

(22)出願日

平成9年(1997)3月26日

(71)出願人 591040122

東洋高砂乾電池株式会社

東京都台東区北上野2丁目6番4号

(72)発明者 中 沢 寛

千葉県松戸市稔台333 東洋高砂乾電池株式会社内

(72)発明者 平 井 実

千葉県松戸市稔台333 東洋高砂乾電池株式会社内

(74)代理人 弁理士 樋口 盛之助 (外1名)

(54)【発明の名称】 固体電解質電池

(57)【要約】

【課題】 固体電解質にSBR、NBRを使用しても、固体膜を固化させずに電解質塩を多量に混入させることができると共に、より薄く成膜することを可能にした固体電解質を用いることにより、電池の容量及び電池性能が良好な固体電解質電池を提供すること。

【解決手段】 固体電解質にスチレンブタジエンラバー(SBR)とアクリロニトリルブタジエンラバー(NBR)を使用した固体電解質電池において、固体電解質は、SBRに予め電解質塩を含ませて混合物を形成し、該混合物とNBRを合成して形成した固体電解質を使用した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質にスチレンブタジエンラバー（SBR）とアクリロニトリルブタジエンラバー（NBR）を使用した固体電解質電池において、固体電解質は、前記SBRに予め電解質塩を含ませて混合物を形成し、該混合物と前記NBRを合成して形成した固体電解質を使用したことを特徴とする固体電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム電池、リチウムイオン電池などの固体電解質電池において、使用する固体電解質の合成法に工夫を施して形成した固体電解質を使用した、固体電解質電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】小型二次電池は、携帯電話、ノートパソコン等の携帯機器の増加により、その需要が高まっており、中でも、高電圧、軽量、高容量のリチウム二次電池の需要の伸びは著しい。

【0003】また、市場においては、更なる小型化、カード化に対する要望が高まっており、この要望を受けて、カード型では固体電解質型電池が検討され、液漏れせず、形状がフレキシブルな電池が開発されつつある。これらカード型等の固体電解質二次電池に使用する固体電解質は、それ自体が電導性を持つ電子導電性ポリマーと、それ自身に電導性がなく、イオン電導性を持たせるために、固体膜中に電解液を含浸させたポリマー材料、例えば、スチレンブタジエンラバー（SBR）やアクリロニトリルブタジエンラバー（NBR）等があるが、現在は、その導電性が高い等の理由で、後者の、固体膜中に電解液を含浸させたポリマー材料が多く検討されている。

【0004】この中で、固体膜にSBR、NBRを使用し、そこに電解質を含んだ有機電解液を含浸させた固体電解質が注目されている。この固体電解質は、従来は、SBRとNBRの混合比を決めて混合し、架橋させて形成した合成膜に、電解液を含ませていた。しかしながら、これでは固体電解質中に取込まれる電解質量が少量に留まり、電池容量に限界があるばかりでなく、成膜が難しく、固体電解質膜を薄く形成することができず、したがって、電池に使用しても十分な電池性能を得られないという問題があった。

【0005】一般に、固体電解質電池の容量増加には、固体電解質中に、より多くの電解質塩を入れることが必要であり、電池性能向上のためには、固体電解質膜を薄く形成することが必要であるが、従来の固体電解質の合成方法では、固体膜中に電解質塩が少量しか入れられず、電解質塩を多量に入れようとしても、合成途中で固化してしまうという問題があり、その成膜が困難であったのである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述のような従来技術に鑑み、固体電解質にSBR、NBRを使用しても、固体膜を固化させずに電解質塩を多量に混入させることができると共に、より薄く成膜することを可能にした固体電解質を用いることにより、電池の容量及び電池性能が良好な固体電解質電池を提供することを、その課題とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することを目的としてなされた本発明の構成は、固体電解質にスチレンブタジエンラバー（SBR）とアクリロニトリルブタジエンラバー（NBR）を使用した固体電解質電池において、固体電解質は、前記SBRに予め電解質塩を含ませて混合物を形成し、該混合物と前記NBRを合成して形成した固体電解質を使用したことを特徴とするものである。

【0008】なお、上記におけるSBR、NBR及び電解質塩の量、混合比率等については、特に制限されず、また、電解質塩はリチウム塩であればよく、特に制限はない。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明電池に使用する固体電解質の形成は、まず、SBRに電解質塩を混合し、溶解させる。次いで、前記の溶解液にNBRを混入してから、この混合液をガラス板上に塗膜し、薄い固体膜を形成した後、この固体膜に電解液を含浸させ、本発明電池の固体電解質を形成するのである。

【0010】本発明電池においては、使用する固体電解質を、SBRに電解質塩を混入する第一の工程と、この第一工程の後からNBRを混入する第二の工程により、形成するようにしたので、固体電解質の前駆体を固化させることなく、均一な液体として存在させることができ、従って、薄い成膜でも至って容易に形成できる。

【0011】しかも、上記の固体電解質の形成方法によると、固体膜の中に多くの電解質塩を入れられるので、電池の容量を向上させることができ、また、前駆体に電解質塩を入れることにより、電解質塩を入れない場合に比し、より薄い固体電解質膜を容易に作成することが可能となる。

## 【0012】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。

## 実施例 1

SBR 5 gにLiClO<sub>4</sub>を0.2 g入れて、よく攪拌した後、これにNBR 5 gを加えて、再びよく攪拌した。得られた液をガラス板上に塗布し、70℃常圧乾燥を5時間、130℃真空乾燥を5時間行って、厚さ15 μmの固体膜を得た。

## 【0013】実施例 2

SBR 5 gにLiClO<sub>4</sub>を0.6 g入れて、よく攪拌した後、これにNBR 5 gを加えて、再びよく攪拌した。得られ

た液をガラス板上に塗布し、70℃常圧乾燥を5時間、130℃真空乾燥を5時間行って、厚さ20 $\mu$ mの固体膜を得た。

【0014】SBR5g、NBR5gの混合溶液にLiClO<sub>4</sub>を0.2g入れて混合し、得られた液をガラス板上に塗布し、70℃常圧乾燥を5時間、130℃真空乾燥を5時間行って、厚さ200 $\mu$ mの不均一な固体膜を得た。

【0015】比較例 2

SBR5g、NBR5gの混合溶液をガラス板上に塗布し、70℃常圧乾燥を5時間、130℃真空乾燥を5時間行って、厚さ200 $\mu$ mの均一な固体膜を得た。

\*

【0016】上記実施例1、2、及び、比較例1、2の固体膜に、電解液である1モル/1リットルLiClO<sub>4</sub>/EC-DMEを含浸させ、4個の固体電解質を得、これらの固体電解質を夫々に使用した4個のビーカーセルを作成した。各ビーカーセルの正極にはLiCoO<sub>2</sub>、負極にはカーボンを使用し、電極面積を4cm<sup>2</sup>に形成して、0.5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で充放電試験を行った。この試験における各固体膜の特徴とその初期放電容量についての結果は、表-1に示すとおりであった。

【0017】

【表 1】

	成 膜	厚 み / $\mu$ m	均 一 性	初 期 放 電 容 量 / mAh
実 施 例 1	易	15	有	9
実 施 例 2	易	20	有	10
比 較 例 1	難	200	無	放 電 で き ず
比 較 例 2	易	200	有	放 電 で き ず

【0018】

【発明の効果】本発明は上述のとおりであって、固体電解質にSBR（スチレンブタジエンラバー）とNBR（アクリロニトリルブタジエンラバー）を使用した固体電解質電池において、固体電解質は、SBRに予め電解質塩を含ませて混合物を形成した後に、該混合物とNBRを合成して形成した固体電解質を使用したから、固体電解質の前駆体を固化させることなく、均一な液体として存在させることにより容易に成膜することができる固※

※体電解質を使用して、薄い固体電解質膜で容量の大きな固体電解質電池を、安定した品質で大量に生産し、供給することが可能になる。

【0019】また、本発明電池の固体電解質は、固体膜の中に多くの電解質塩を入れることができるので、電池の容量を向上させることができ、更に、固体電解質の前駆体に電解質塩を入れることにより、該電解質塩を入れない場合に比し、より薄い固体電解質膜を使用した電池を容易に提供することができる。